

C 08 f 1/86
C 08 f 3/68
C 08 f 15/36
C 08 f 19/18
B 29 c 5/00

25(5) F 1
26(3) B 0
26(3) A 16
26(3) B 162.21
26(3) C 162.1
26(3) C 151
26(3) C 311
26(3) C 171

136 G 21

特

特許公告
JAPAN
GROUP 147
CLASS. 264
RECORDED

昭48-42211

公告 昭和48年(1973)12月11日

147 発明の数 1
264 (全6頁)

320 E10-G2.

1

7515U-AE. A12-E17. MITS.06-10-70.

JA-087662. U50.

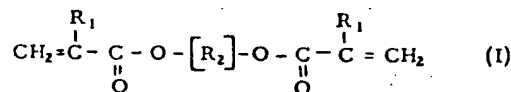
Mitsubishi Rayon Co Ltd.

*JA-7342211-R.

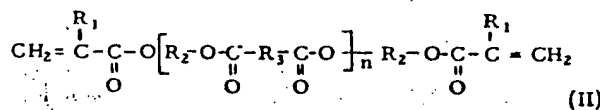
C08f-01/86 C08f-03/68 C08f-15/36 (11-12-73)...

SYNTHETIC RESIN MOULDING - with a highly abrasion resistant surface..

Abrasion resistant resin mouldings are produced by (1) coating the inside of a mould with (a) cpd. of general formula (I)



where R₁=H or CH₃; R₂ = 2-20C aliphatic hydrocarbon gp. or its derivs, and R₂ may contain an ether bond in the main chain; or (b) cpd. of general formula (II)



where R₃=2-20C aliphatic or aromatic hydrocarbon or its derivs; n=integer 1-20; or (c) polymerisable monomer mixt. containing 10-100 wt. % (I) and (II) or copolymers thereof (2)

base into the lined mould and polymersg. DETAILS

The mould lining should be polymersd to such an extent that it is not dissolved or swelled by the resin base when it is added.

(Additional IPC: C08f 19/18; B29c 5/00).

発明の詳細な説明

本発明は耐摩耗性の優れた表面を有する合成樹脂成形品の製法に関する。

現在多くの合成樹脂が市販されており、これら多くの優れた性質を有するが、一般に耐摩耗性が充分でなく、この点が改良されれば更に多くの発展が期待される。

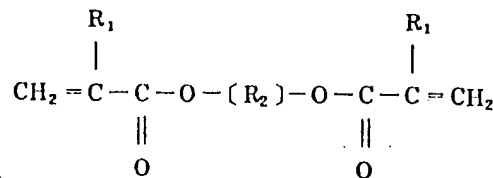
これら合成樹脂の耐摩耗性向上法は種々ありうるが、合成樹脂の表面に他の硬い凹凸のない平滑な耐摩耗性樹脂薄膜を何らかの方法で付着せしめる方法が、該樹脂の性質を損うことなく改良できる最も有効な方法であると考えられる。

このような方法の一つとして、架橋性単量体の重合物の薄膜をあらかじめ鋳型に沈着させ、その後、基材樹脂原料をその鋳型に導入して重合を行う方法が考えられるが、この方法に於ても使用する架橋性単量体の種類、鋳型に塗布した後の硬化の度合い、更にその薄膜と接触的に導入した基材樹

学的欠陥が発生し易い。

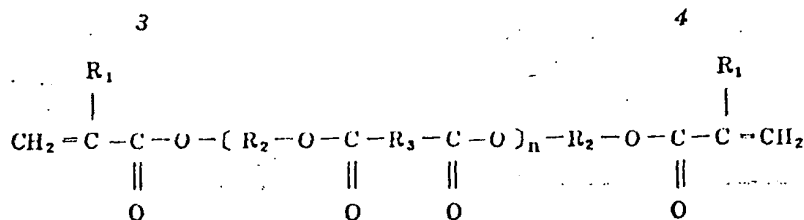
本発明者等は鋳型に樹脂薄膜を附着させた後、基材樹脂原料を注入して重合させる方法につき、種々の架橋性単量体及び基材樹脂原料と、特に工業的に有利な重合硬化条件について検討を重ねた結果本発明を完成するに至つた。

本発明は、一般式



(式中 R₁ は水素原子又はメチル基、R₂ は 2～20 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素又はその誘導体の残基を意味し、R₂ の主鎖中にはエーテル結合を含むことができる。)

で表わされる化合物(I)、または一般式



(式中 R_1 は水素原子またはメチル基、 R_2 は 2 ～ 20 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素またはその誘導体の残基、 R_3 は 2 ～ 20 個の炭素原子を有する脂肪族もしくは芳香族の炭化水素又はその誘導体の残基を意味し、 n は 1 ～ 20 の整数を示す。)

で表わされる化合物(Ⅲ)又はそれらの混合物を 30 ～ 100 重量%含む重合可能な単量体混合物又はその部分重合体を鋳型内面に塗布し、酸素を遮断した状態で、あとから注入される基材樹脂原料によつて膨潤もしくは溶解しない程度に、電離性放射線を線量率 0.1 ～ 50 Mrad/sec、全吸収線量 0.1 ～ 50 Mrad 照射して重合を行ない、得られた樹脂層の付着した鋳型に基材樹脂原料を注入し、重合することを特徴とする耐摩耗性の優れた表面を有する合成樹脂成形品の製法である。

本発明の電離性放射線を用いる方法においては、加熱操作は全く不要であり、硬化時間も秒単位であつて、従来の熱硬化法よりは勿論のこと、紫外線照射による分単位の硬化時間よりも極端に急速に硬化させることが可能で、この点工業的に極めて有利な方法であり、又一方熱分解型の重合開始剤や光増減作用を有する化合物の添加は必要でなく、それらの分解残査が引き起こす着色、耐候性の低下等の問題を心配する必要もない。

本発明に於いて化合物(Ⅰ)および/または(Ⅱ)の使用量が 30 重量%より少ない場合は、これを重合硬化させて得られた表面膜が基材樹脂原料によつて膨潤したり、線状のクラックを生じたりし易く、かつ耐摩耗性の向上も基材樹脂のみの場合と比べて顕著でない。

化合物(Ⅰ)は通常市販品を使用できるが、一般式 $\text{HO}-\text{R}_2-\text{OH}$ (式中 R_2 は前記意味を有する) で表わされるグリコール類又はその誘導体(Ⅳ)とアクリル酸、メタクリル酸又はこれらの酸の塩化物もしくはエステル(Ⅴ)とをモル比 1 : 2 ～ 2.2 の割合で反応させることによつて製造される。化合物(Ⅳ)としては、たとえばエチレングリコール、プロピ

レングリコール、1・3-ブタンジオール、2・3-ブタンジオール、1・4-ブタンジオール、1・5-ペンタンジオール、1・4-ヘキサジオール及び 1・6-ヘキサジオールなどの脂肪族グリコール類、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなど主鎖にエーテル結合を有し、主として脂肪族から成るグリコール類及びその誘導体を用いられる。

化合物(Ⅳ)は前記化合物(Ⅳ)及び一般式

$\text{HOOC}-\text{R}_3-\text{COOH}$ (式中 R_3 は前記意味を有する) で表わされる 2 塩基性酸、これらの酸の塩化物、無水物、もしくはエステル(Ⅴ)、及び前記化合物(Ⅴ)の 3 者から合成される。その際化合物(Ⅳ)、(Ⅴ)及び(Ⅴ)を同時に反応させるか、又は化合物(Ⅳ)と(Ⅴ)をあらかじめ反応させた後、化合物(Ⅴ)を加えて反応させてもよい。化合物(Ⅳ):(Ⅴ):(Ⅴ) = $n+1$: n : 2 ～ 2.2 (モル比) の割合で反応させると縮合度 n の化合物(Ⅲ)が得られる。ここで得られる化合物は、単一化合物ではなく、平均縮合度 n の混合物である。しかし本発明の実施に際しては化合物(Ⅲ)として混合物を使用しても単独使用の場合と同様に優れた効果が得られる。

前記化合物(Ⅴ)としては、たとえばこはく酸、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪族 2 塩基性酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族 2 塩基性酸、これら 2 塩基性酸の塩化物、無水物及びエステルが用いられる。

化合物(Ⅲ)として特に好ましいものは、エチレングリコール、フタル酸及びアクリル酸もしくはメタクリル酸から合成される n が 1 ～ 10 特に 1 ～ 5 のジアクリレート又はジメタクリレートである。

化合物(Ⅰ)および(Ⅱ)と共重合可能な単量体としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、それらのエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン及びその誘導体があげられる。

本発明に用いられる基材樹脂原料としては、た

目100個を含む1cmの正方形を作る。この正方形の表面にセロハンテープを貼りつけ、一気に引きはがした時の表面層の基材からの剥離具合によって接着性の良否の判定を行った。

実施例 1

ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレートまたはテトラエチレングリコールジアクリレートを、ステンレス板の片面に薄膜樹脂層の厚みが約0.02mmになるように10に刷毛で均一に塗布し、窒素雰囲気下に於て330KeVの電子線加速器により電流値18mA、コンベアースピード8m/分、全吸収線量4Mrad照射し、硬化させた。

このように処理した2枚のステンレス板を樹脂15薄膜が内側になるように対向させ、その間にアジビスイソブチロニトリル(以下AIBNと略記する)0.05部を含むメタクリル酸メチル部分重合体を注入し、周囲を軟質塩化ビニルガasketで封じ、樹脂板が3mmになるようにステンレス板の20間隔を調整し、60℃で6時間、次いで120℃で2時間加熱重合させた。冷却後ステンレス板から樹脂板を剥離すると、樹脂薄膜は完全に基材のメタクリル樹脂板の方に移行し、かつ表面に小じわ、凹凸のない美麗な樹脂板が得られた。25

磨耗値とゴバン目試験の結果を表-1に示す。

表 - 1

試 料	磨耗値 (%)	ゴバン目試験
ジエチレングリコールジメタクリレート処理板	1.4	良好
テトラエチレングリコールジメタクリレート処理板	1.1	良好
エチレングリコールジアクリレート処理板	1.3	良好
テトラエチレングリコールジアクリレート処理板	1.0	良好
未処理(ポリメチルメタクリレート)板	5.5	—

尚、窒素雰囲気中で行なうかわりに、厚さ0.025mmのポリエステルフィルムを塗布面に密

着させて行つた場合でも、ほぼ同等の結果を得た。

実施例 2

表-2のような各種塗布組成物について、実施例1と同様な電子線照射条件並びに基材樹脂重合5条件で行つた結果を表-2に示す。

表中、塗布組成物として用いられている化合物(1)~(7)は、表-3の成分(A)、(B)及び(C)、並びに溶媒としてのトルエンの各重量に対して、塩化第1、銅0.2部、98%硫酸13.5部の割合の混合物を10100~120℃で数時間反応させ、洗滌、乾燥の操作を行つたのち、反応液からトルエンを減圧蒸留して除去し、得られたものである。

表 - 2

実験 No	塗布組成物 (部)	磨耗値 (%)
1	化合物(1) 5.0	1.5
	テトラエチレングリコールジメタクリレート 5.0	
2	化合物(1) 3.0	1.6
	トリエチレングリコールジメタクリレート 7.0	
3	化合物(1) 5.0	1.4
	ジエチレングリコールジメタクリレート 5.0	
4	化合物(1) 6.0	1.1
	トリエチレングリコールジアクリレート 4.0	
5	化合物(1) 3.0	1.2
	ポリエチレングリコールジメタクリレート 7.0	
6	1・6-ヘキサジオールジメタクリレート 5.0	1.1
	テトラエチレングリコールジメタクリレート 5.0	
7	テトラエチレングリコールジメタクリレート 5.0	1.9
	メチルメタクリレート 5.0	

(註) 1 実験No1~6は窒素雰囲気中で、実験No7は0.025mm厚のポリエステルフィルムを密着させた状態で、硬化させた。

(註) 2 ゴバン目試験の結果はいずれも良好であつた。

例えばアクリル系樹脂単量体、スチレン系樹脂単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびそれらの混合物を主成分とする鋳込み重合可能な単量体又はその部分重合体があげられる。これらと混合して使用される単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン及びそれらの誘導体が好ましい。又、本発明の方法はフタル酸、マレイン酸などとエチレングリコール、プロピレングリコールなどを縮合させて得られる不飽和ポリエステルを主成分とする合成樹脂にも適用される。

前記基材樹脂原料の重合開始剤としては、油性の過酸化化合物、アゾ化合物のような公知のラジカル開始剤が一般に使用可能であるが、特にアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシなどが好ましい。

本発明を実施するに際しては、前記の耐摩耗性を有する表面膜原料を、通常用いられる鋳型たとえばステンレス鋼、ニッケルクロムメッキ金属、アルミニウム、無機ガラス板などにより作られた鋳型の内面に、スプレー又は刷毛塗りなど適宜の手段で泡やむらのないよう均一に塗布し、空気中の酸素から遮断した状態で電子線を照射して硬化させる。

空気中の酸素から遮断する方法としては、窒素、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下に置くことによつても可能であるが、ポリエステルフィルムのごとき非接着性且つ電子線に対して抵抗性の高い有機高分子フィルムを前記薄膜組成物の塗布面に密着させることによつても可能である。その際、重合硬化後生成した樹脂薄膜のみを鋳型面に残したままでカバーに使用したフィルムを剝離する。酸素を遮断するのにカバーフィルムを使用した場合は、不活性ガス中で重合させる場合と同等の効果が得られるのみならず、塗布面が鋳型面上で滴状に凝集することを完全に防止し得るため、工業的に価値のある大尺製品の製造に際しきわめて有用である。又、展延助長剤も不要であるため、展延助長剤を用いることによつて生ずる種々の不利益を考慮する必要がない。さらに塗布物を覆うフィルムを緊張させ、重合中もこの状態を保つよう

前記の表面膜原料の重合に際しては、鋳型との接着性を調節するために、必要ならばエアロゾル-O-T (アメリカンシアニド社製、主成分はジアルキルスルホホコはく酸ソーダ)、流動パラフィンなどの剝離剤、有機及び無機の各種酸及びヒドロキシ化合物等を微量添加することも可能であり、その他帯電防止剤などの助剤ないし添加物を目的に応じて混合することも可能である。

表面膜樹脂層の厚みは約0.001~0.5mmの範囲で選択できるが、充分な耐摩耗性を与えるためと、工業的に利用し得る電子線加速器の加速電圧下での電子線の透過力とから考えて0.01~0.1mmの範囲が特に好ましい。

こうして重合硬化した樹脂薄膜を付着させた鋳型部材を、薄膜付着面が相対するようにして重合セルを組立て、その間に基材樹脂原料と重合開始剤との混合物を注入する。必要に応じて可塑剤、難燃化剤、着色剤、紫外線吸収剤などの助剤または添加物を基材樹脂原料中に添加することも可能である。常法により重合させたのち鋳型から剝離すると、表面に耐摩耗性を有する樹脂薄膜を付着している樹脂板が得られる。この表面は小じわ、凹凸などがなく、鋳型の表面を完全に写しとることができ、鋳型からの取外しも容易である。

また樹脂薄膜を付与した鋳型を片面のみに使用することによつて、片面のみに高い耐摩耗性を有する樹脂板を製造することも可能である。

下記実施例中の部及び%は重量単位である。また磨耗値は次のようにして測定したものである。すなわち、あらかじめ試験片を水平方向と45°の角度に傾斜させて鉛直軸の周りに11rpmの速度で回転させておき、試験片の70cm上方から60メッシュのカーボランダム30.0gを150g/minの速度で落下させ、落砂後の曇価から落砂前の曇価を差し引いた値をもつて磨耗値とした。なお曇価は次の式によつて表わされる。

$$\text{曇価}(\%) = \frac{\text{全光線透過率} - \text{平行光線透過率}}{\text{全光線透過率}} \times 100$$

また基材と表面膜樹脂層との間の接着性は、ごばん目試験によつて判定した。すなわち落音機針を用いて1mm間隔で表面の樹脂薄膜を完全につきぬける深さまで11本の傷をつけ、更にそれらと直交するように11本の傷をつけて1mmのごばん

表 - 3

	成分(A)	成分(B)	成分(C)	トルエン
化合物(イ)	無水フタル酸 148(部)	エチレングリコ ール 124(部)	メタクリル酸 190(部)	500(部)
化合物(ロ)	無水フタル酸 444	エチレングリコ ール 248	メタクリル酸 190	1000
化合物(ハ)	アジピン酸 146	エチレングリコ ール 124	メタクリル酸 190	500
化合物(ニ)	無水マレイン酸 98	エチレングリコ ール 124	メタクリル酸 190	500
化合物(ホ)	こはく酸 118	エチレングリコ ール 124	メタクリル酸 190	500

実施例 3

実施例1で塗布組成物がテトラエチレングリコールジメタクリレートの場合について、電子線の照射条件の影響に関し検討した結果を表-4に示す。この結果から全吸収線量4Mradで充分満足しうる事が認められた。

実施例 4

実施例1で塗布組成物がテトラエチレングリコールジメタクリレートの場合について、基材樹脂原料の種類を変えた場合の結果を表-5に示す。

いずれの場合も表面に小じわ、凹凸がなく、美麗な面を有する樹脂板が得られ、磨耗値は11%25であり、ごばん目試験の結果も良好であつた。

表 - 4

照射条件 (全吸収線量)	ステンレス 板面での硬化状況	磨耗値 (%)	ごばん 目試験
0.5Mrad	硬化不充分	—	—
2.0	硬化	50以上の 値を示す箇所が部分的 に認められた	良好
4.0	完全硬化	10~13	良好
8.0	完全硬化		良好
16.0	完全硬化		良好

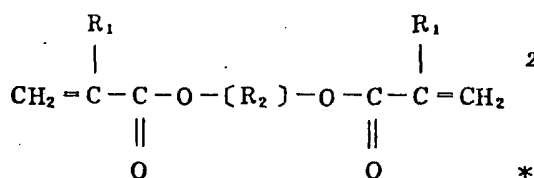
表 - 5

実験 No.	基材樹脂原料 (部)	基材樹脂 の重合開 始剤 (部)	基材樹脂の重 合条件	未処理板 (基材樹脂 単独)の磨 耗値 (%)
1	メチルメタクリ レート 90 メタクリル酸 10	AIBN 0.05	60℃×20 (時間) + 120℃×2	52
2	メチルメタクリ レート 75 Phosgard※1 C-22-R25	AIBN 0.1	60℃×16 + 100℃×2	68
3	メチルメタクリ レート 70 スチレン 30	AIBN 0.05	60℃×16 + 120℃×2	66
4	スチレン 70 アクリロニトリ ル 30	AIBN 0.1	50℃×20 + 110℃×2	72

※1 米国モンサント社製、難燃化剤塩素ポリ
フオスホネート。

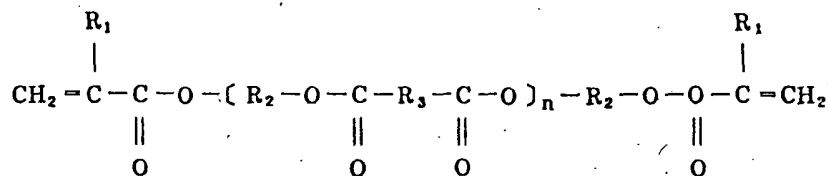
⑥特許請求の範囲

1 一般式



*(式中R₁は水素原子又はメチル基、R₂は2～
20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素又はそ
の誘導体の残基を意味し、R₂の主鎖中にはエー
テル結合を含むことができる。)

25 で表わされる化合物(I)、または
一般式



(式中R₁は水素原子またはメチル基、R₂は2
～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素また
はその誘導体の残基、R₃は2～20個の炭素原
子を有する脂肪族もしくは芳香族の炭化水素また
はその誘導体の残基を意味し、nは1～20の整

40 数を示す。)
で表わされる化合物(II)又はそれらの混合物を30
～100重量%以上含む重合可能な単量体混合物

又はその部分重合体を鋳型内面に塗布し、酸素を
遮断した状態であとから注入される基材樹脂原料
によつて膨潤もしくは溶解しない程度に電離性放
射線を照射して重合を行ない、得られた樹脂層の
付着した鋳型に基材樹脂原料を注入し、重合する
ことを特徴とする耐磨耗性の優れた表面を有する
合成樹脂成形品の製法。